

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(51)

Int. Cl.: C 01 /27

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 i, 1/27

(4)

(10)

Offenlegungsschrift 1939 638

(11)

Aktenzeichen: P 19 39 638.4

(21)

Anmeldetag: 4. August 1969

(22)

Offenlegungstag: 19. Februar 1970

(43)

Ausstellungsriorität:

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 5. August 1958

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 750117

(51)

Bezeichnung: Wasserstoff-Diffusionsgerät

(61)

Zusatz zu:

(62)

Ausscheidung aus:

(71)

Anmelder: Engelhard Minerals & Chemicals Corp., Newark, N. J. (V. St. A.)

(72)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. Walter; Morf, Dr. Dieter F.; Brauns, Dr. Hans-A.; Patentanwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Bonnet, Robert E.; Murray Hill, N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

DT 1939 638

**DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER F. MORF
DR. HANS-A. BRAUNS**

Patentanwälte

München,

Postanschrift / Postal Address
8 München 86, Postfach 860109

Pionenauerstraße 28

Telefon 483225 und 486415

Telegramme: Chemindus München

1939638

4. August 1969

B-992

**ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION
113 Astor Street, Newark, N.J. 07114, V.St.A.**

Wasserstoff-Diffusionsgerät

Die Erfindung betrifft ein Gerät zum Abtrennen von reinem Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasgemischen, welches Gerät von der Art ist, die mindestens eine Diffusionszelle aufweist, deren wirksame Wände aus einem für Wasserstoff durchlässigen Material, wie Palladium oder Palladiumlegierungen, hergestellt sind.

Geräte zum Abtrennen von Wasserstoff aus Gasgemischen und zum Reinigen von Wasserstoff durch den Durchtritt durch dünne unporöse Barrieren aus Palladium oder Palladiumlegierungen sind bekannt. Solche Geräte können verschiedene Formen haben und ist es z.B. bekannt, dünne Rohre aus wasserstoffdurchlässigem Metall als Barriere zu verwenden, wobei die wasserstoffhaltigen

Gase mit der einen Seite dieser Föhre in Kontakt gebracht werden und reiner hindurchdiffundierter Wasserstoff von der anderen Seite abgeleitet wird. Im allgemeinen werden Wasserstoffdiffusionsgeräte bei erhöhten Temperaturen und Drücken und unter Bedingungen verwendet, die eine Wasserstoffdruckdifferenz über die wasserstoffdurchlässige Diffusionsbarriere erzeugen.

Als Alternative zur Verwendung dünner Metallrohre zur Diffusiotntrennung und/oder Reinigung von Wasserstoff wurde ein Gerät vorgeschlagen, bei dem dünne Platten oder Folien von wasserstoffdurchlässigem Metall verwendet werden. Es wurden in der Vergangenheit Verfahren und Geräte zur Lagerung und Anordnung solcher dünner Metallfolien in einem geeigneten Diffusionsgerät entwickelt, welches Mittel zur Verstärkung oder Abstützung solcher dünner Folien aufweist, um Betriebsdruckdifferenzen über die Folienbarrieren von der Größenordnung von einigen Dutzend Kilogramm je cm/Quadrat anwendbar zu machen. Beispielsweise beschreibt das USA-Patent 1.174.631 die Verwendung dünner Palladiumfolien, die auf einem porösen Unterlagematerial, wieporöses Steingut oder "Alundum" aufgelagert sind. Poröse Untelagen, die zwischen geeigneten Diffusionsbarrieren aus einem Metall der Gruppe VIII angeordnet sind, sind in dem USA-Patent 2.958.391 beschrieben. Vor kurzem wurde ein Diffusionsgerät durch das USA-Patent 3.238.704 vorgeschlagen, bei dem feinmaschige Siebstützen verwendet werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Gerätes mit Verwendung von Folien von einfacher und wirksamer Bauart.

Bei einem erfindungsgemäßen Gerät wird jede Diffusionszelle durch zwei wasserstoffdurchlässige Folienelemente gebildet, welche an ihren Umfangskanten mit den entgegengesetzten Seiten einer mit Kanälen versehenen Sammelplatte für reinen Sauerstoff

verschweißt sind und auf einem inerten Kohlenstoffgewebe aufgelagert sind. Benachbarte Diffusionszellen des Gerätes sind voneinander durch Umfangsschulterr an jeder der Sammelplatten für reinen Sauerstoff getrennt, um benachbart jedem Diffusionsfolienlement Kammern für unreines Einlaßgas zu bilden. Ferner sind Mittel zum Einleiten von unreinem Gas in das Aggregat und zum Ableiten der nicht diffundierten Gase so vorgesehen, daß eine kontinuierliche Strömung des zugeführten Gases über die Folienoberflächen erhalten wird. Der reine Wasserstoff aus jeder Diffusionszelle wird zur Weiterleitung aus einer Sammelleitung in Strömungsverbindung mit jeder Diffusionszelle des Aggregates gesammelt.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden nachfolgend bestimmte Ausführungsformen beispielsweise in Verbindung mit den beiliegenden schematischen Zeichnungen, in welchen gleiche Bezugsziffern gleiche Teile bezeichnen, näher beschrieben und zwar zeigen:

Fig. 1 eine Schnittansicht eines Gerätes gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 eine Schnittansicht der in Fig. 3 dargestellten Reingasplatte;

Fig. 3 eine auseinandergezogene schaubildliche Ansicht einer erfindungsgemäßen Foliendiffusionszelle;

Fig. 4 eine Seitenansicht des Diffusionsaggregats, teilweise weggeschnitten, um die in diesem verteilten Foliendiffusionszellen zu zeigen, und

Fig. 5 eine Draufsicht, teilweise weggeschnitten, eines Diffusionsgerätes gemäß der bevorzugten Ausführungsform der

Erfindung.

Wie Fig. 1 zeigt, ist das Diffusionszellenaggregat 11 innerhalb eines äusseren druckfesten Mantels 12 angeordnet, der mit einem Einlaß 13 für das unreine Gas versehen ist. Der Mantel 12 kann aus einem beliebigen Metall hergestellt werden, das normalerweise gegen Wasserstoff beständig ist, z.B. aus korrosionsbeständigem Stahl, und hohen Drücken von beispielsweise bis etwa 70 kg/cm² standhalten kann. Das Diffusionszellenaggregat 11 besteht, wie nachfolgend näher dargelegt wird, aus einer oder mehreren scheibenförmigen Diffusionszellen 15 (von denen in Fig. 1 fünf dargestellt sind) und besitzt eine untere Abdeckplatte 16 sowie eine Sammelplatte 17, welche mit einem Reingasauslaß 18 und einem Abgasauslaß 19 versehen ist. Das Aggregat 11 kann in der Kammer 12 durch Verschweissen mit den Rohrleitungen 18 und 19 oder durch Halterungen oder Abstützungen, wie beispielsweise bei 20 gezeigt, getragen werden.

In Fig. 2 und 3 sind ein Querschnitt einer Ausführungsform der Folienträgerplatte 21 und eine auseinandergezogene Ansicht der Diffusionszelle 15 dargestellt. Die Reingasplatte 21 weist ein festes scheibenförmiges Element mit einer angeformten Lippe 22 und einer ausgesparten Schulter 23 an seinen entgegengesetzten Umfangskanten auf und ist so bemessen, daß beim Zusammenbau benachbarte Platten eng ineinander anliegen können. Anschliessend an die Lippe 22 und die Ausnehmung 23 jeder Platte ist ein im wesentlichen flaches schmales kreisförmiges Segment 24 sowie ein abgeschrägtes Segment 25 vorgesehen, welches eine Eintiefung 26 bildet, in welche Abstützmaterialeien (wie nachfolgend beschrieben) für die Diffusionsfolie eingesetzt werden. Jede Platte ist mit einem oder mehreren Kanälen 27 versehen, die sich durch die Platte erstrecken und in Gasverbindung mit der Umfangskante der Platte durch Bohrungen 28 stehen. Zwei solche Bohrungen sind in Fig. 2 gezeigt, jedoch sind vier Bohrungen vor-

gesehen, wie in Fig. 3 dargestellt, um Reingasauslässe an jedem Quadranten der Platte zu erhalten.

Wie mit näheren Einzelheiten in Fig. 3 gezeigt, ist ein Segment der Lippe 22 der Platte 21, das sich über einen Winkel von etwa 30° bis etwa 90° erstreckt, wie bei 30 gezeigt weggeschnitten, um einen Schlitz zwischen benachbarten zusammengebauten Platten zu erhalten, durch welchen die zugeführten unreinen Gase aus der Kammer 12 in die Diffusionszelle gelangen. An einer oder mehreren Stellen 31 auf der entgegengesetzten Seite der Platte ist die Lippe 22 mit Einkerbungen versehen, um das Austreten von nicht diffundiertem Gas von der unreinen Seite der Diffusionszelle zu ermöglichen.

Die Platte 21 ist auf ihrer ausgesparten Fläche mit Öffnungen 33 versehen, welche mit den Kanälen bzw. Bohrungen 27 in Verbindung stehen und es dem diffundierten reinen Gas ermöglichen, von der Innenseite der Diffusionszelle zu den Öffnungen 28 zu gelangen, von welchen das reine Gas als Produkt abgezogen werden kann. Wie in Fig. 3 gezeigt, ist auf jeder Seite und innerhalb der Ausnehmungen 26 der Reingasplatte ein Metallsieb 34 eingesetzt, auf das ein oder mehrere Kohlenstoffgewebe 35 folgen, dem eine Wasserstoffdiffusionsfolie 36 aufgelagert ist. Der Zweck des Siebes 34 besteht darin, einen gasdurchlässigen Bereich benachbart der Reingasplattenoberfläche vorzusehen, wobei natürlich andere gleichwertige Stützanordnungen vorgesehen werden, z.B. eine genutete oder perforierte Metallplatte anstelle des in Fig. 3 gezeigten starren Metalldrahtsiefes. Bei der Herstellung der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsform wurde ein Sieb aus 303 korrosionsbeständigem Stahl mit einer Maschengrösse von 60 - 60 und einem Drahdurchmesser von 0,2794 mm (0,011") verwendet, jedoch können die Maschengrössen von 8 - 8 bis 200 - 200 schwanken und es können auch andere Materialien,

B-992

6

die gegen Wasserstoff inert sind, verwendet werden.

Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung kann das Sieb 34 überhaupt weggelassen werden und die Wasserstoffdiffusionsfolie von der Reingasplatte 21 getrennt und durch eine oder mehrere Lagen eines weichen Dämpfungsmaterials, wie das Kohlenstoffgewebe 35, voll aufgelagert sein. Infolge der starren Struktur der Reingasplatte 21 ist es lediglich erforderlich, ein poröses Dämpfungsmaterial als Unterlage für die Folie vorzusehen, um einen gasdurchlässigen Bereich benachbart der Reingasplattenoberfläche zu erhalten, damit diffundiertes Gas einen unbehinderten Strömungsweg zu den Bohrungen 33 in der Platte 21 hat.

Obwohl ein Kohlenstoffgewebe bei der vorangehend beschriebenen Ausführungsform verwendet wurde, können auch andere poröse und biegsame dämpfende feuerfeste Materialien, wie Glasgewebe oder Gewebe aus einem feuerfesten Oxyd verwendet werden, die beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß ein Baumwollgewebe mit einem feuerfesten Oxyd getränkt wird und dann das organische Material abgebrannt wird. Das stützende Material kann gewebt oder filzartig sein, wobei lediglich vorausgesetzt wird, daß es eine ausreichende Steifigkeit besitzt, um dem Druck und der Verdichtung mit dem hierdurch bedingten Verlust an Porosität unter dem Druck des zugeführten Gases Widerstand zu leisten. Kohlenstoffgewebe hat sich besonders wirksam als Abstützung in direktem Kontakt mit der Diffusionszelle infolge seines inerten Verhaltens und seiner Biegsamkeit erwiesen. Ein geeignetes Kohlenstoffgewebe ist im Handel von der Firma National Carbon Co. beziehbar und in Webgrößen von 28 - 24 bis 51 - 51 erhältlich. Wenn ein Metallsieb wie das Sieb 31 verwendet wird, hat das weiche dämpfende Material die zusätzliche Aufgabe, die zerbrechliche Diffusionsfolie gegen Berührung mit scharfen Kanten des Metallsiebes zu schützen, die eine Lochbildung verursachen könnten.

Die Diffusionsfolie 36 wird aus Palladium oder Palladiumlegierungen hergestellt, die für Wasserstoff durchlässig sind, z.B. aus Palladium-Silber, Palladium-Gold-Legierungen u. dgl.. Folien mit einer Dicke von 0 : 1 bis etwa 0,076 mm (etwa 0,003"), vorzugsweise von 0,0254 bis 0,0381 mm (0,001 bis 0,005"), werden verwendet und es ist vorzuziehen, die dünnstmögliche Folie zu benutzen, um eine möglichst hohe Diffusionsgeschwindigkeit durch diese zu erzielen. Es können sogar Folien verwendet werden, die noch dünner als 0,0127 mm (0,0005") sind.

Beim Zusammenbau einer Diffusionszelle 15 werden ein Sieb 34, ein Kohlenstoffgewebe 35 und eine Folie 36 vorzugsweise an der einen Seite der Platte 21 angebracht, während die entgegengesetzte Seite der Platte gasdicht gemacht wird. Hierauf wird durch die Bohrung 28 ein Vakuum angelegt, um einen engen Sitz der Folie 36 gegen die Schulter 24 zu erhalten. Die Folie wird dann durch Heftschweißung in ihrer Lage gesichert, wobei bei noch unter Vakuum befindlichem Aggregat die Folie kontinuierlich um ihre Umfangskante herum mit der Schulter 24 verschweißt wird, wofür beispielsweise ein Punktschweißgerät von der Art verwendet werden kann, wie es von der Firma Sippican Inc. (Model 160) hergestellt wird, oder es kann eine Schutzgasschweißung vorgenommen werden. Beim Punktschweißen überlagert jede Schweißung die benachbarte, so daß eine leksichere Abdichtung in wirksamer Weise zwischen der Folie 36 und der Platte 21 erhalten wird.

In Fig. 4 und 5 sind Diffusionszellen 15, von denen fünf in Fig. 4 dargestellt sind, mit enger Passung zusammengebaut und an ihrem einen Ende durch eine Deckelplatte 16 überkappt, welche mit einer Lippe 22 versehen ist, die in die Aussparung 23 der benachbarten Reingasplatte paßt. Auf der entgegengesetzten Seite des Aggregats ist eine Sammelplatte 17 vorgesehen, die aus einer scheibenförmigen Platte mit einer Bohrung 41 besteht, die an der

Umfangskante der Platte mündet und zu einer Bohrung 51 führt, welche mit dem Reingasauslaß 18 in Verbindung steht. Jede der Bohrungen 28 in den Reingasplatten 21 mündet in eine Sammelleitung 42, durch welche reines H₂ aus den Diffusionszellen zur Sammelplatte 17 hindurchtritt. Wie in Fig. 4 gezeigt, und wie es sich vielleicht noch deutlicher aus Fig. 5 ergibt, stehen die Abgaskanäle 31 aus jedem der Diffusionszellen über Leitungen 43 in gasdichter Verbindung mit einer Kammer 44, in welche Abgas durch Bohrungen 53 eintritt und aus welcher Abgas über die Leitung 19 abgezogen wird. Fig. 5 zeigt eine teilweise weggeschnittene Draufsicht des Diffusionsaggregats. Wie gezeigt, ist die Diffusionsplatte 21, innerhalb welcher das Sieb 34, das Graphitgewebe 35 und die Folie 36 getragen werden, dadurch mit einem Einlaßkanal versehen, daß ein Sektor der Schulter 22 von a bis a' weggeschnitten ist. Reines diffundiertes Gas, das in der Reingaskammer gesammelt wird, gelangt durch die Bohrungen 27 zur Bohrung 51 in der Sammelplatte 17 und von dieser zum Reingasauslaß 18. Jeder der Abgaskanäle 31 ist mit Leitungen 43 verbunden, die beispielsweise halbzyllindrische Rohrabschnitte mit einem Durchmesser von 12,7 mm (1/2") sein können. Das Abgas aus der Diffusorzelle gelangt über die Leitungen 43 zu den Bohrungen 53 in der Sammelplatte 17 und zur Sammelkammer 44, welche trogförmig ist und Aussenkungen in der Sammelplatte bedeckt, welche mit den Bohrungen 53 in Verbindung stehen.

Beim Zusammenbau des erfindungsgemäßen Gerätes wird das Diffusionszellenaggregat 11, welches aus einer Reihe von Diffusionszellen besteht, zusammen mit der Abdeckplatte und der Sammelplatte eingesetzt und durch Heftschweissung zur Bildung einer Einheit befestigt. Es ist nicht nötig, auf der Gaszuführseite lecksichere Abdichtungen zwischen jede der Diffusionszellen des Aggregats vorzusehen. Bei der Herstellung wird jedoch die Reingasseite der Zellen so zusammengebaut, daß Lecksicherheit besteht und auf der Unterstromseite der Folien Wasser-

stoff mit einer Reinheit von 99,9999+ erhalten werden kann.

Nachfolgend wird die Arbeitsweise der in Fig. 1 - 5 dargestellten bevorzugten Ausführungsform beschrieben. Wie sich insbesondere aus Fig. 1 ergibt, wird ein Gasgemisch, z.B. ein Gemisch aus Wasserstoff und Methan in das Gefäß 12 unter einem Druck von beispielsweise 35 atü (500 psig) und mit einer Temperatur von 350 - 600°C über die Leitung 13 eingeleitet. Wie sich am besten aus Fig. 3 und 5 ergibt, tritt das Gasgemisch von einem überatmosphärischen Druck im Gefäß 12 in die Diffusionszellen durch die Kanäle 30 ein, die zum Gefäß offen sind. Das in die Kanäle 30 strömende Gasgemisch nimmt seinen Weg über die Diffusionsfolien 36, wird von Wasserstoff befreit, der infolge Diffusion durch die Folien 36 hindurchtritt und in die Ausnehmung 26 der Diffusionszelle eintritt. Nicht diffundiertes Abgas strömt durch die Zelle und tritt durch die Kanäle 31 in die Sammelleitungen 43 aus, von denen das Abgas über die Bohrungen 53 in der Sammelplatte 17 in die Abgassammelkammer 44 zur Entlüftung durch die Leitung 19 gelangt.

Reines Wasserstoffgas, das durch die Folien 36 hindurchdiffundiert ist, nimmt seinen Weg durch die Bohrungen 33 und 27 in die Sammelleitung 42, aus der das reine Gas durch die Bohrungen 51 in der Sammelplatte 17 zum Reingasauslaß 18 strömt. Natürlich ist jede der Leitungen 18 und 19 normalerweise mit einem Ventil versehen, so daß die Strömungsgeschwindigkeit des zugeführten Gases über die Diffusionsfolien dann leicht durch die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Abgases durch die Leitung 19 geregelt werden kann.

Natürlich kann die vorangehend beschriebene Ausführungsform innerhalb des Rahmens der Erfindung in verschiedener Weise abgeändert werden. Beispielsweise können die Kanäle 30, die dazu dienen, das zugeführte Gas in die Diffusionszelle einzuleiten, durch

1939638

B-992

10

eine oder mehrere Rohrverbindungen ersetzt werden, durch die das Gasgemisch in die Diffusionszelle eingeleitet werden kann. In ähnlicher Weise können die Kanäle 31 aus gebohrten Öffnungen in der Umfangskante der Reingasplatte bestehen. Weitere Abänderungen ergeben sich ohne weiteres für den Fachmann.

1939638

B-992

11

4. August 1969

Patentansprüche:

1. Gerät zum Abtrennen von Wasserstoff aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch, gekennzeichnet durch ein Gefäß (12) mit einem Gaseinlaß (13), in welchem Gefäß eine Reihe benachbarter Kammern (15) nebeneinander angeordnet ist, welche Kammern durch eine Anzahl dünner unporöser wasserstoffdurchlässiger Folien (36) begrenzt sind, die nebeneinander in parallelen Ebenen angeordnet sind, wobei jedes Paar dieser Folien am Umfang gasdicht mit einer perforierten Platte (21) zur Begrenzung einer Reingaskammer verschweißt ist, welche Reingaskammer mindestens eine Leitung (27) aufweist, die durch die Platte (21) zur Ableitung von diffundiertem Wasserstoff aus dieser gebohrt sind, wobei jede Folie von der Platte (21) durch einen porösen biegsamen feuerfesten Träger getrennt ist, jede der Platten (21) eine Umfangsclippe (22) auf der einen Seite aufweist, die zur Anlage an einer Umfangsschulter (23) an der nächstbenachbarten Platte bestimmt ist, um abwechselnde Unreingaskammern zur Aufnahme des zu trennenden Gasgemisches zu bilden, ferner Mittel zum Einleiten von Gasgemisch aus dem Gefäß (12) in die Unreingaskammern vorgesehen sind, sowie Sammelleitungen zum Abziehen des nicht diffundierten Gases aus den Unreingaskammern und zum Sammeln von diffundiertem Wasserstoff aus jeder der Reingaskammern, sowie Leitungen (18, 19) zum Ableiten des reinen Wasserstoffs und des nicht diffundierten Gases aus dem Gefäß (12).

2. Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel

zum Einleiten des Gasgemisches aus dem Gefäß in jede Unreinigaskammer durch einen Schlitz gebildet werden, der durch Wegschneiden eines Segments von der Umfangslippe (22) jeder Platte (21) geformt worden ist.

3. Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Metallsiebstütze (34) zwischen der Platte und der porösen biegsamen feuerfesten Stütze angeordnet ist.
4. Gerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse biegsame feuerfeste Stütze aus einem Kohlenstoffgewebe (35) besteht.

13
Leerseite

1939638

12i 1-27 19 39 E38 O.T.: 19.2.1970

- 15 -

FIG. 3

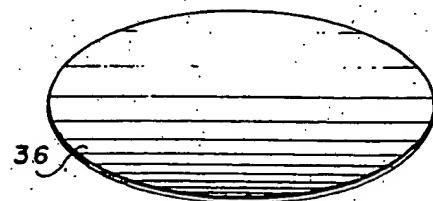
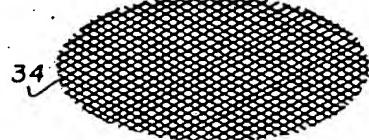
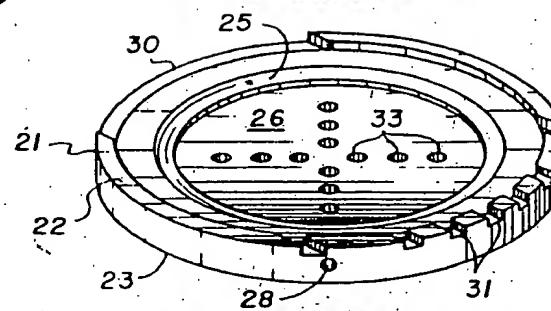
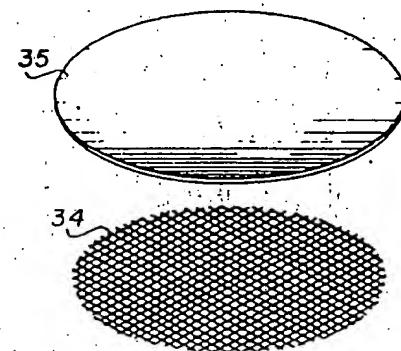
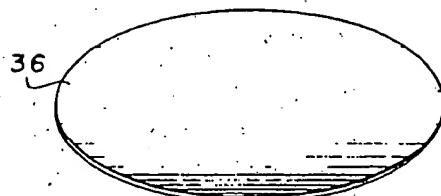


FIG. 1

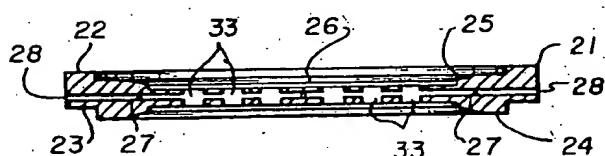
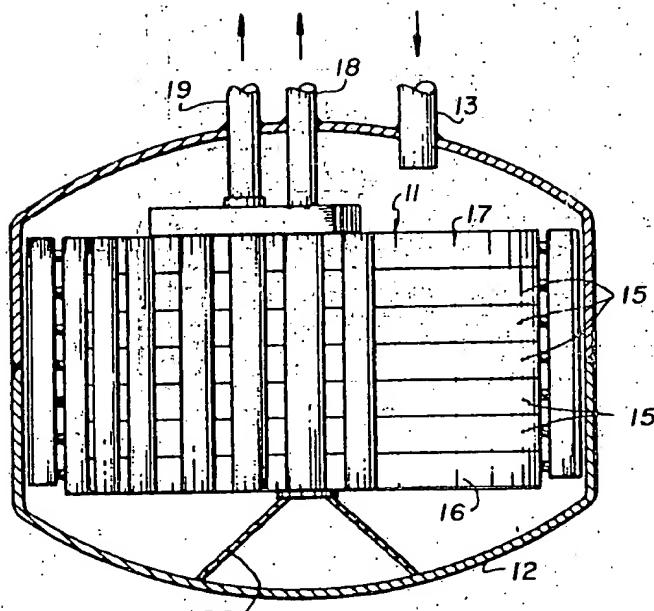
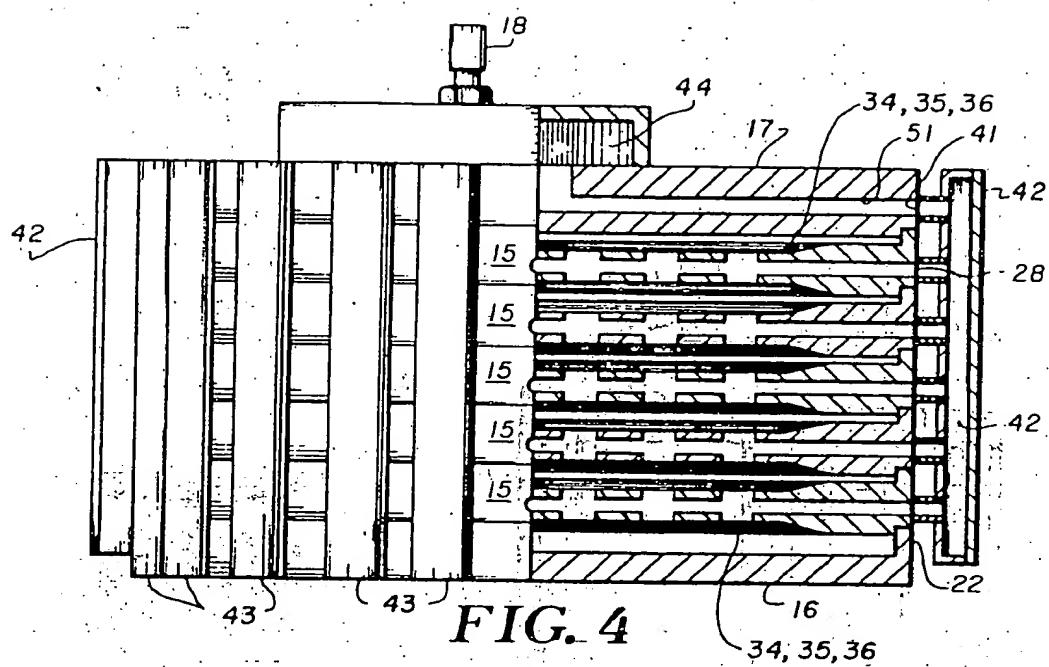


FIG. 2

009808 / 0312



34, 35, 36

